第27卷 第6期
2015年11月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6
Nov. 2015

汽车SCR系统用不锈钢的冷凝液腐蚀行为研究

徐泽瀚 汪长鹏 申宇凤 张 辉 李谋成

上海大学材料研究所 上海 200072

摘要: 运用600 ℃废气氧化与80 ℃冷凝液浸泡方法研究了柴油机SCR系统用441和304两种不锈钢的冷凝液腐蚀行为。结果表明:经有/无尿素的废气氧化后,441不锈钢在冷凝液中的腐蚀均处于钝化状态,而304不锈钢的腐蚀均处于活化状态;阳极极化曲线测量后,441不锈钢表面形成了点蚀坑,304不锈钢部分表面区域有明显的晶间腐蚀特征,氧化环境中引入尿素对两种不锈钢的前述局部腐蚀都具有增强作用。

关键词: 汽车排气系统 腐蚀 选择性催化还原(SCR) 不锈钢 尿素

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0595-05

Condensates Induced Corrosion of Stainless Steels for Automotive SCR System

XU Zehan, WANG Changpeng, SHEN Yufeng, ZHANG Hui, LI Moucheng

Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract: The corrosion behavior of type 304 and 441 stainless steels was investigated in a simulated environment of diesel exhaust selective catalytic reduction (SCR) system by using a two step tests, i.e. first the steels were suffered from hot exhaust gas oxidation at 600 ℃ for 100 h and then immersed in a simulated condensates solution at 80 ℃ to reveal their electrochemical corrosion characteristics. The results indicate that, after oxidation at 600 ℃ in the exhaust gases with and without addition of urea respectively, 441 stainless steel shows passive corrosion state in the condensates solution, whereas 304 stainless steel is in active corrosion state. After polarization curve measurements, some pits formed on 441 stainless steel surface, and intergranular corrosion feature was observed on parts of 304 stainless steel surface. After the oxidation in hot exhaust gas with addition of urea, the aforementioned localized corrosion for both 304 and 441 stainless steels can be accelerated during the subsequent corrosion in the condensates solution.

Key words: automotive exhaust system, corrosion, SCR, stainless steel, urea

1 前言

随着汽车工业的快速发展,尾气排放问题越发严重,尤其是柴油发动机,在燃烧过程中会产生较多的颗粒物和NO_x[1],都是污染环境的重要物质。尿素选择性催化还原技术[2](SCR)就是用来减少柴油机尾气污染的有效措施,其主要原理是将尿素引入高温废气环境并在热作用下发生分解而释放出NH_3,NH_3可与氮化物反应生成无污染的N_2、CO_2和水[3],从而显著减少尾气污染。尾气排放在造成环境污染的同时也会造成汽车排气系统不锈钢部件的腐蚀破坏,这是因为高温尾气既对钢材具有高温氧化作用又会发生冷凝而引起电解质溶液腐蚀。尿素本身不具有明显的腐蚀性,但是,尿素分解产物可能会参与

收稿日期: 2015-01-13
基金项目: 国家自然科学基金项目(51134010)资助
作者简介: 徐泽瀚,男,1990年生,硕士生
通讯作者: 李谋成,E-mail: mouchengli@shu.edu.cn,研究方向为腐蚀电化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.393

不锈钢部件的高温氧化过程而对其冷凝液腐蚀产生较大影响。

汽车SCR系统目前主要采用奥氏体不锈钢 (如304不锈钢) 进行制造，近年来，铁素体不锈钢 (如436和441不锈钢) 因成本较低也逐渐在该系统中得到应用[4]。由于尿素引入位置在排气系统中心管的前端，SCR系统中高温氧化环境包含废气与尿素分解物，这使得相关不锈钢部件的服役性能备受关注。Nockert等[5]将尿素溶液滴加到550 ℃废气环境中实验得知，尿素分解形成的氮化物可能导致氧化膜破坏，使得304L发生严重的腐蚀。Miraval等[6]在600 ℃的SCR尿素模拟环境与路试实验中均发现，304L不锈钢表面形成了Fe-Cr氧化膜、碳氮共渗层 (如CrN) 和晶间析出区 (如Cr_2N)；304L不锈钢较441和436不锈钢表现出更为严重的渗氮，表面渗氮层更厚，但远小于409不锈钢表面的渗氮层厚度；氮化与氧化作用均对冷凝液腐蚀具有重要影响。王士栋等[7]研究了400 ℃氧化-冷凝液浸泡循环作用下304与439不锈钢的腐蚀特征，废气环境中引入尿素会加速不锈钢的氧化过程，进而在一定程度上使其均匀腐蚀量增加而局部腐蚀深度减小。

汽车长距离行驶等特定条件下，SCR尿素环境的热氧化温度可达600 ℃以上[5,6]，现有文献对其用不锈钢材料在该极端温度下的服役性能尚缺乏认识。因此，本文运用电化学测量技术对比研究了两种常用不锈钢在600 ℃氧化-冷凝液浸泡循环作用下的腐蚀行为以及尿素的影响，为SCR系统用不锈钢的选材和开发提供指导。

2 实验方法

实验样品为20 mm×30 mm的304奥氏体不锈钢和441铁素体不锈钢，表1为两种不锈钢的主要化学成分。试样表面用SiC砂纸逐层打磨至800#，然后用丙酮超声清洗、蒸馏水冲洗、热风吹干备用。

实验由氧化和冷凝液浸泡两个步骤组成[8]。(1) 氧化步骤：采用2.4%尿素水溶液进行实验，同时用无尿素的蒸馏水进行对比实验。实验时，将尿素滴加液与模拟废气[9]同时引入600 ℃的石英管中，尿素小液滴在石英管内迅速汽化分解而形成SCR模拟环境，尿素滴加液的流速为10 ml/h，模拟废气的流速为100 ml/min，保持10 min后放入实验样品，保温100 h后取出样品空冷至室温。(2) 冷凝液腐蚀步骤[10,11]：用环氧树脂封涂氧化试样边缘处后，放入冷凝液中进行腐蚀试验，同时测量腐蚀电位、电化学阻抗谱和极化曲线。将试样半浸泡入pH值为3的80 ℃冷凝液中腐蚀2 h。冷凝液成分为0.15 g/L NH_4Cl+ 0.065 g/L NH_4NO_3+2.06 g/L $(NH_4)_2SO_4$，采用稀硫酸与蒸馏水进行配制。

测试电解池采用三电极系统，铂片作为辅助电极，参比电极为饱和Hg/Hg_2SO_4电极 (MSE)，试样为工作电极，工作面积为6 cm^2。电化学测试仪器为PAR M273A、M5210，从试样浸入冷凝液开始监测腐蚀电位1 h，然后测试电化学阻抗谱，频率范围为10^5~10^{-2} Hz，交流激励电压幅值为10 mV。最后进行极化曲线的测试，扫描速度20 mV/min，从腐蚀电位以下0.2 V扫描到阳极电流密度为10 mA/cm^2时停止，极化过后的试样进行扫描电子显微镜 (SEM，HITACHI SU-1500) 表面观察。电化学阻抗图谱数据采用Zsimp Win3.10软件进行拟合分析。

3 实验结果

3.1 腐蚀电位随时间变化曲线

经600 ℃氧化100 h后，将试样浸入冷凝液中并监测腐蚀电位的演变过程，结果如图1所示，其中U为试样在有尿素条件下氧化后的实验结果 (下

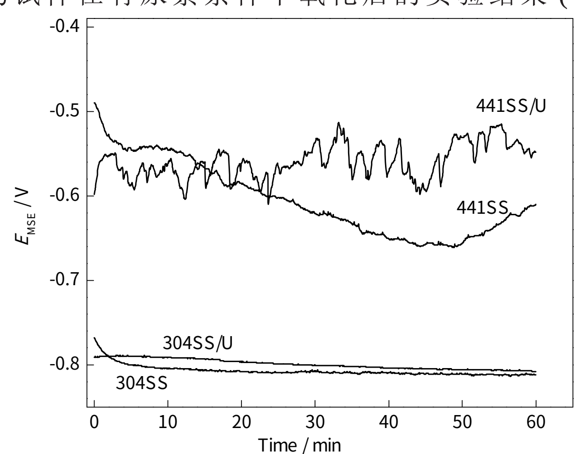


图1 氧化试样在冷凝液中的腐蚀电位变化曲线

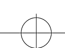
Fig.1 Time dependence of corrosion potentials for the oxidized specimens in the condensate solutions

表1 实验用不锈钢的化学组成

Table 1 Nominal compositions of stainless steels used in the experiments

(mass fraction / %)

Steel	Cr	C	Mn	Si	S	P	Ti	Nb	Ni	Fe
441SS	18.18	0.011	0.27	0.44	0.001	0.028	0.17	0.42	---	Bal.
304SS	18.11	0.05	1.06	0.43	0.001	0.025	---	---	8.19	Bal.



同)。试样在有/无尿素条件下氧化后,304的腐蚀电位均随浸泡时间延长而较快达到稳定,浸泡1 h后分别约为−0.807和−0.812 V_{MSE},而441的腐蚀电位变化相对较大,尤其是尿素环境中氧化后腐蚀电位波动明显,这主要与氧化膜中微观缺陷有关,冷凝液易通过氧化膜缺陷渗透到不锈钢基体而导致电位降低,但基体接触冷凝液后形成腐蚀产物又可使腐蚀电位逐渐回升,浸泡1 h后腐蚀电位分别约为−0.546和−0.613 V_{MSE}。这些结果表明,废气氧化环境中引入尿素后,304和441两种不锈钢的腐蚀电位均有较小程度的变化,分别约升高5和67 mV,说明尿素可能通过加速不锈钢氧化过程而增强氧化膜的保护性能,对两种不锈钢的冷凝液腐蚀状态有轻微影响。此外,无论氧化环境中是否引入尿素,441不锈钢均比304不锈钢具有更高的腐蚀电位,在冷凝液中更稳定。

3.2 电化学阻抗谱特征

经1 h浸泡后,在腐蚀电位下测定了氧化试样的电化学阻抗图谱,结果如图2所示,其中:图标表示测量数据点,而线条均为对应数据的拟合曲线。从图可见,在有/无尿素条件下氧化后,两种不锈钢的Nyquist曲线均由扁平的单一容抗弧组成,但容抗弧半径大小差别较大,441明显比304具有更高的阻抗值。与无尿素废气氧化相比,有尿素环境氧化后两种不锈钢的Nyquist曲线的容抗弧半径均较大,表明尾气环境中引入尿素会使不锈钢氧化后在冷凝液中腐蚀的阻抗值增大。

3.3 电极极化行为

图3为氧化试样在pH值为3的冷凝液中腐蚀的极化曲线。有/无尿素条件下氧化后,441不锈钢均表现出稳定钝态特征,氧化膜对基体金属具有良好保护作用,而304不锈钢的极化曲线明显向右移动、阳极极化电流密度较大,呈现出活化腐蚀特征,氧化膜对基体金属的保护作用很小;随着阳极极化电位增加,无尿素条件下氧化后304不锈钢也可进入钝化状态,但维钝电流密度较高[12]、钝化电位区很窄,钝态稳定性非常差,而有尿素条件下氧化后304不锈钢表面难以建立明显的钝化状态。

热废气环境中引入尿素对304和441不锈钢氧化后冷凝液腐蚀的极化行为均具有较大影响。与无尿素条件下氧化的试样相比,尿素环境下氧化的441不锈钢具有略微较小的维钝电流密度,304不锈钢也呈现略微较低的阳极溶解电流密度,说明尿素通过促进氧化过程而在较小程度上增大了不锈钢阳极腐蚀反应的阻力,使得自然状态下的腐蚀减慢,这与图2中电化学阻抗谱测试结果一致。但是,随着电极电位的升高,441不锈钢在0.6 V_{MSE}附近开始发生过钝化阳极溶解,而304不锈钢的阳极电流密度约在−0.5 V_{MSE}出现溶解峰,两种不锈钢分别在这两个转变电位之后具有相似的特征,即尿素条件下氧化的试样呈现出相对更高的阳极电流密度,尤其是304不锈钢的电流密度差异较大,这说明试样表面氧化膜的保护状态可能发生了变化。

3.4 极化测量过后试样的表面形貌特征

图4给出了有/无尿素的氧化试样在冷凝液中经极化曲线测量后的表面形貌,两种不锈钢呈现不同的表面形貌,441不锈钢表面均匀溶解不显著,但存在微小的局部腐蚀坑,而304不锈钢部分表面有明显的晶间腐蚀沟痕,但部分区域仍被氧化/腐蚀产物覆盖而腐蚀较轻。氧化环境中引入尿素的情况下,

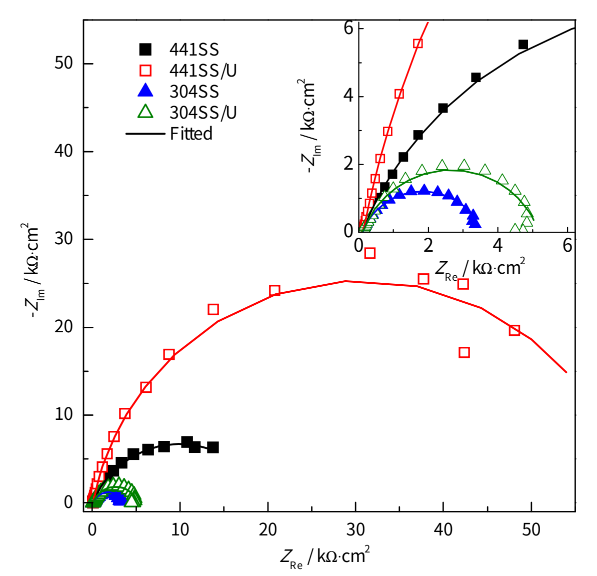


图2 氧化试样在冷凝液中腐蚀的电化学阻抗图谱

Fig.2 Impedance plots for the oxidized specimens in the condensate solutions

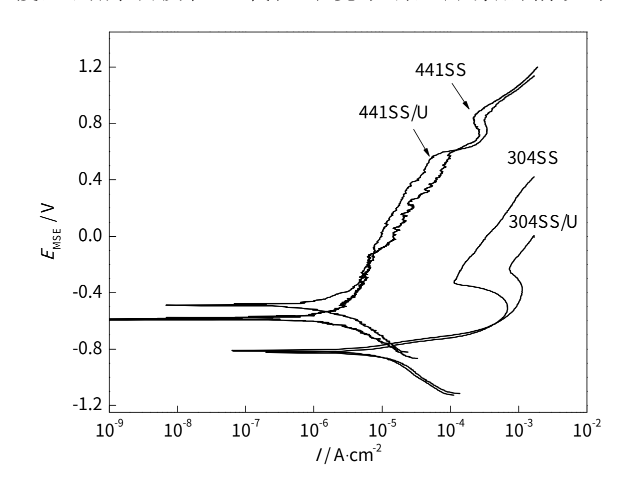
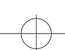


图3 氧化试样在冷凝液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of oxidized specimens in the condensate solutions



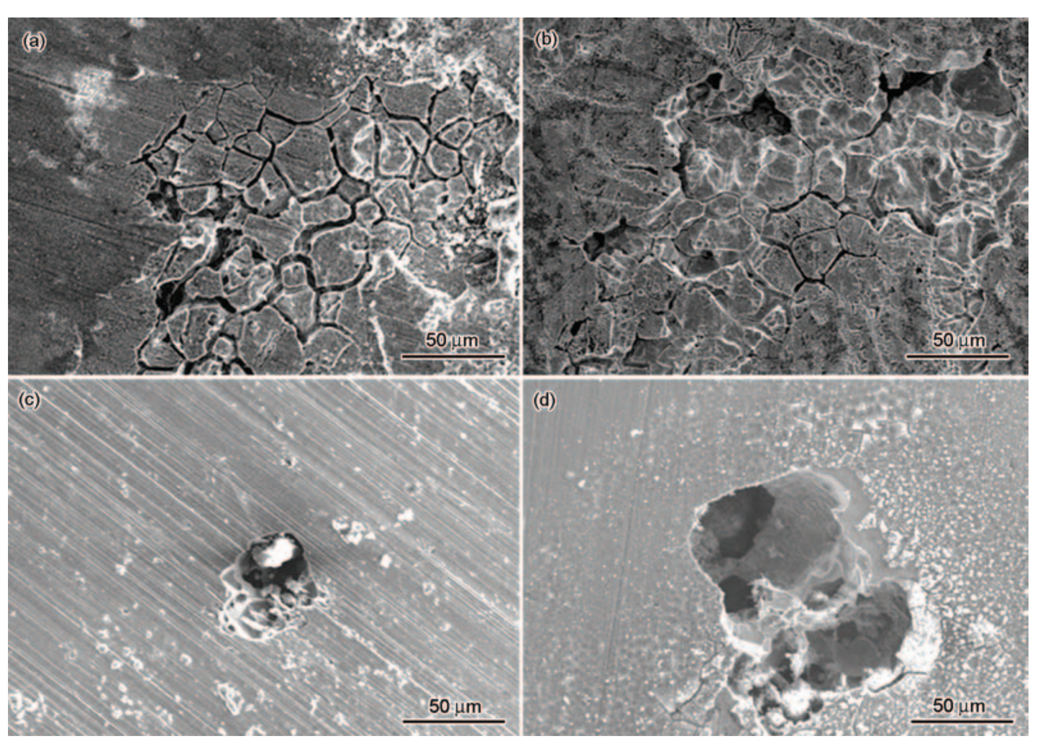


图4 极化曲线测量后不锈钢试样表面的SEM像

Fig.4 SEM morphologies of different oxidized specimens after polarization: (a) 304SS, (b) 304SS/U, (c) 441SS, (d) 441SS/U

441不锈钢试样表面的腐蚀坑增大，局部腐蚀加剧；304不锈钢表面晶间腐蚀的程度也更大，这些都与图3中极化曲线在强极化电位下的阳极溶解电流密度变化行为相一致，说明废气环境中引入尿素可影响不锈钢氧化过程而在一定程度上降低表层金属的耐蚀性。

4 讨论

4.1 电化学阻抗图谱数据解析

由于在氧化实验过程中不锈钢表面会形成薄的氧化膜，可建立如图5所示的等效电路模型以解析氧化试样在冷凝液中腐蚀的电化学阻抗谱。其中，R_s为溶液电阻，C_f与R_f分别为试样表面氧化膜的电容和电阻，R_t和C_{dl}分别表示金属/溶液间的电荷转移电阻和双电层电容[13]。因阻抗谱存在弥散效应，拟合过程中采用相位角元件 (CPE) 代替电容元件C_{dl}与C_f。由图2可知拟合曲线与测量数据点吻合较好。图6给出了不同氧化试样的R_f和R_t的拟合值。与304不锈钢相比，441不锈钢在有/无尿素条件下的R_f和R_t值都更大，这表明441不锈钢表面的氧化膜对基体保护作用更好、腐蚀阻力更高。与无尿素环境相比，尿素环境中氧化后两种不锈钢表面的氧化膜电阻和电荷转移电阻均升高，这主要与尿素可促进不锈钢的高温氧化过程有关[7]，即加快氧化过程会形成相对较厚的氧化膜，使得膜电阻增大，同时

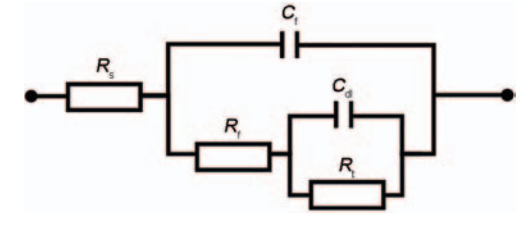


图5 不锈钢试样在冷凝液中腐蚀的等效电路模型

Fig.5 Equivalent circuit model for the corrosion of oxidized specimens in condensate solutions

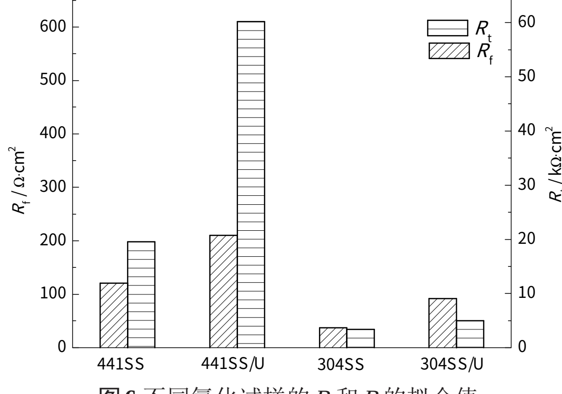


图6 不同氧化试样的R_f和R_t的拟合值

Fig.6 Fitted values of R_f and R_t for different oxidized specimens

也会增强对钢基体的保护作用，使得氧化试样在冷凝液中腐蚀的阻力增大、抑制不锈钢的冷凝液腐蚀过程。值得注意的是，电化学阻抗谱是在自然状态下测得的，前述这些结果主要体现了试样表面氧化

膜未被破坏时的腐蚀行为特征。

4.2 不锈钢氧化后在冷凝液中的局部腐蚀机制

600 ℃氧化后304不锈钢呈现出明显的晶间腐蚀倾向性，其主要原因是奥氏体不锈钢的敏化区间通常为550~850 ℃，Cr易在能量高的晶界处偏聚形成碳化物而导致晶界贫Cr，抗晶间腐蚀性能下降，呈现出活化腐蚀特征[14] (见图3)。在氧化环境中引入尿素后，其热分解产物将与Cr反应而进一步强化钢表层晶界区域的贫Cr问题与晶间腐蚀敏感性，因而，如图3，4a和4b所示，当部分表面氧化膜被阳极极化破坏而失去保护作用后，极化电流密度更大，基体金属的晶间腐蚀溶解更加严重。

600 ℃氧化不会导致441不锈钢发生敏化，氧化试样呈现出明显的钝态腐蚀特征，但是，与无尿素情况相比，废气环境中的尿素热分解产物同样会与基体表层金属中Cr发生反应而使其含量轻微降低，因此，如图3，4c和4d所示，当部分表面氧化膜/钝化膜被阳极过钝化反应破坏后，阳极溶解电流密度更大，形成的局部腐蚀坑也就更大，抗点蚀性能明显较低。

5 结论

(1) 无论是否在600 ℃的废气环境中引入尿素，304不锈钢均会发生敏化，使其在冷凝液中发生晶间腐蚀而呈现活化腐蚀状态，而441不锈钢在冷凝液中均呈现钝化腐蚀状态，但阳极过钝化会导致其失去钝态而发生点蚀。

(2) 在600 ℃废气中引入尿素时，可增强304和441不锈钢表面生成的氧化膜对基体钢冷凝液腐蚀的阻挡作用，但是，当氧化膜被破坏后，两种不锈钢均会因表层区域贫铬程度被加重而发生更为严重的局部腐蚀 (即晶间腐蚀或点蚀)。

参考文献

[1] 郭猛超, 江大海, 王琛等. 柴油机排放控制技术发展综述 [J]. 内燃机, 2008, (1): 7

[2] Koebel M, Elsener M, Kleemann M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines [J]. Catalyst Today, 2000, 59(3/4): 335

[3] Ronald M H, Robert J F. Automobile exhaust catalysts [J]. Appl. Catal., 2011, 211A: 443

[4] Floyd R, Kotrba A, Martin S, et al. Material corrosion investigations for urea SCR diesel exhaust systems [A]. SAE 2009 Commercial Vehicle Engineering Congress & Exhibition [C]. Rosement, 2009

[5] Nocker J, Nyborg L, Norell M. Corrosion of stainless steels in simulated diesel exhaust environment with urea [J]. Mater. Corros., 2011, 63(5): 388

[6] Miraval C, Saedlou S, Evrard R. Influence of Selective Catalytic Reduction (SCR) system on stainless steel durability [J]. Met. Mater., 2013, 66(2): 153

[7] 王士栋, 韩沛洪, 马荣耀等. 尿素对模拟汽车废气环境中不锈钢冷凝液腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(1): 41

[8] 阮伟慧, 王士栋, 李谋成等. 409不锈钢在消声器冷凝液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 301

[9] Li M C, Zhang H, Huang R F, et al. Effect of SO_2 on oxidation of type 409 stainless steel and its implication on condensate corrosion in automotive mufflers [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 96

[10] AK Steel Corporation. Aluminized steel type 1 stainless 409 and 439 [A]. Product Data Bulletin [C]. West Chester, 2007: 1

[11] Han P H, Xu Z H, Wang C P, et al. Condensate corrosion behavior of type 409 stainless steel in simulated automotive muffler environments [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2014, 9: 3784

[12] Bojinov M, Betova I, Fabricius G, et al. The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 1557

[13] 王佳, 曹楚南, 林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 271

[14] 罗宏, 龚敏. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 357

